特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告(特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条) [PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 1	0 FEB 2005	
WIPO	PCT	

出願人又は代理人 の書類記号 H1994-01	今後の手続きについてん	は、様式PCT/IPEA/416を参照すること。			
国際出願番号 PCT/JP03/16678	国際出願日 (日.月.年) 25.1	2.2003	優先日 (日.月.年) 27.12	2002	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl' C08L79/08, C09D179/08					
出願人(氏名又は名称) 株式会社アイ・エス・テイ					
1. この報告書は、PCT35条に基づ 法施行規則第57条(PCT36条)	きこの国際予備審査機関 の規定に従い送付する。	で作成された国際	予備審査報告である。		
2. この国際予備審査報告は、この表紀		5^	ジからなる。		
3. この報告には次の附属物件も添付さ a × 附属書類は全部で 10			·		
□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	基礎とされた及び/又はこ (PCT規則70.16及び実	のこのの表別の	2 ////		
X 第 I 欄 4 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの 国際予備審査機関が認定した差替え用紙					
The state of the s			(電子媒体の種類	頃、数を示す)。	
b 【 電子媒体は全部で 配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテー でである。(実施細則第802号参照)					
4. この国際予備審査報告は、次の内	容を含む。	•			
 図 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎 第 II 欄 優先権 第 II 欄 優先権 第 II 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 第 IV 欄 発明の単一性の欠如 ※ 第 V 欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 第 VI 欄 ある種の引用文献 					
□ 第VII欄 国際出願の不備 □ 第四欄 国際出願に対する意見					
国際予備審査の請求音を受理した日 31.05.2004	1	国際予備審査報告	Fを作成した日 19.01.2005 	.	
名称及びあて先	T D)	特許庁審査官(柞		4 J 8830	
日本国特許庁(I PEA/ 郵便番号100-89	15	富士 良宏			
東京都千代田区設が関三丁	電話番号 03-3581-1101 内線 6829				

特許性に関する国際予備報告

国際出願番号 PCT/JP03/16678

第Ⅰ欄 報告の基礎	7,3103,10078
 この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほ 	・か、国際出願の言語を基礎とした。
この報告は、	を基礎とした。
PCT規則12.4にいう国際公開	
PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査	· 查
. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6 差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、こ	条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出さ の報告に添付していない。)
出願時の国際出願書類	
× 明細書 第 <u>1-19,23</u> ページ、 第 20-22/1	出願時に提出されたもの
第ページ*、	(10.09.2004) 付けで国際予備審査機関が受理したも
× 請求の範囲 第 2-7, 9-16 項	、 付けで国際予備審査機関が受理したも 出願時に提出されたもの
第 項*、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
第 <u>1,8</u>	. 10.09.2004
	一一一一付けで国際予備審査機関が受理したも
× 図面 第 1-3 ページ ×図	Moreovale
第 ページ/図*	出願時に提出されたもの
第 ページ/図*、	付けで国際予備審査機関が受理したも 付けで国際予備審査機関が受理したも
■ 配列表又は関連するテーブル	THE STATE OF THE S
配列表に関する補充欄を参照すること。	
	·
補正により、下記の書類が削除された。	
T III (m/th	
□ 明細書□ 請求の範囲第	ページ
図面 第	項 ページ/図
□ 配列表 (具体的に記載すること) □ 四列表に関連する	·
配列表に関連するテーブル(具体的に記載す	・ること)
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•
× この報告は、補充欄に示したように、この報告に えてされたものと認められるので、その補正がさ	添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を まれなかったものとして作成した。 (PCT規則70.2(c))
区 期細書 第 3,3/1	·
※ 請求の範囲 第 2,17 図面 第	
配列表(具体的に記載すること)	ページ/図
配列表に関連するテーブル(具体的に記載す	ること)
	·
•	
・に該当する場合、その用紙に "surroyandad" 1.533	
(substracted SEV	、 されることがある。
4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入	されることがある。

特許性に関する国際予備報告

国際出願番号 PCT/JP03/16678

第V棡 新規性、進歩性又は産業	上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	説明	
1. 見解		
新規性(N)	請求の範囲 1-16	有
	請求の範囲	無
進歩性(IS)	請求の範囲 <u>1-16</u> 請求の範囲	有
	開水の郵田	_ _ 無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 <u>1−16</u> 請求の範囲	有
	10-37-5-4-08TI	_ 無
2. 文献及び説明 (PCT規則7		
-	07014 A(鐘淵化学工業株式会社)1994.07. 背求の範囲】,【0001】,【0010】,【0015】	2
文献2: JP 200	0-305280 A (東レ烘オ会社) 0000 11 。	
2, 10 H H		
請求の範囲1-16 記載されておらず、当	に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献に 業者にとって自明なものでもない	<i>-</i> 6
上記文献1、ポリイ 成物及びそれをイミド	に深る光明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献に 業者にとって自明なものでもない。 ミド前駆体と、極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液 で転化させたポリイミド皮膜が記載されており、また。	組
性重合溶媒として、通 含む5員環構造の特定	ミト間&体と、極性単台溶媒とを含むポリイミド前駆体液 *転化させたポリイミド皮膜が記載されており、また、上記 望常の極性溶媒とγーブチロラクトン(本願のカルボニル基 の環状構造化合物に該当)との混合物を使用することが開	をを
また、上記文献のに	け、ポリイミド治野体し、佐州モヘ神州・山上	
は炭酸プロピレンなど 特定の環状構造化合物	のエステル化合物(本願のカルボニル基を含む5員環構造 に該当)とを含有してなるポリスミド前駆体流線は特別で	グの
れをイミド転化させた しかしながら、上記	のエスアル化合物(本願のカルボニル基を含む5員環構造に該当)とを含有してなるポリイミド前駆体液組成物及びポリイミド皮膜が記載されている。 文献1及び2には、ポリイミド前駆体のテトラカルボン酸 (R) でまされる化合物なは円式を	\~ \~
唆もされていない。そ	して、き水の範囲は、1625年であれたついては、記載も	淡淡
明性向上などの作用効	果を奏しているものと言える。	1透

特許性に関する国際予備報告

国際出願番号 PCT/JP03/16678

第四個 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求項1には、テトラカルボン酸二無水物、ジアミン、極性重合溶媒及びカルボニル基を含む5員環構造の特定の環状構造化合物を含有してなるポリイミド前駆体液組成物に係る発明が記載されているが、前記テトラカルボン酸二無水物とジアミンとは、単量体として配合されているのか、これらを反応させてなるポリアミド酸などのポリイミド前駆体として配合されているのか、明確でない。文言上解釈すると、両者れており、単量体含有の組成物については、十分な裏付けがなされていない。

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 I.4 欄の続き

10.09.2004付けで国際予備審査機関が受理した手続補正書では、請求の範囲2及び 明細書第3頁第23行の記載に対して、化学式(A)で示される化合物と化学式

- (B) で示される化合物とから構成されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体 の混合割合が、「モル比で化学式(B):化学式(A) $=1:9\sim5:5$ の範囲であ る」と規定する記載を加える補正を行っている。また、同日付け手続補正書により、 請求の範囲17として、請求の範囲8に記載のポリイミド被膜において、化学式
- (A) で示される化合物と化学式 (B) で示される化合物とから構成されるテトラカ ルボン酸二無水物又はその誘導体の混合割合が、「モル比で化学式(B):化学式
- $(A) = 1:9 \sim 5:5$ の範囲である」発明を追加する補正を行っている。しかしな がら、これらの補正は、出願時における国際出願の開示の範囲を超えている。

出願時の明細書第8頁第9~13行目には、化学式(A)で示される化合物と化学 式(B)で示される化合物との混合割合に関しての言及があるが、これは「化学式

(A) で示される化合物がビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) の場 合、化学式(B)で示される化合物の1種であるBPADAの混合割合」を示してい るに過ぎない。よって、この記載をもって、直ちに、化学式(A)で示される化合物 と化学式(B)で示される化合物との混合割合が、「モル比で化学式(B):化学式 $(A) = 1:9 \sim 5:5$ の範囲である」と一般化することはできない。一方、明細書 のその他の記載を見ても、化学式 (A) で示される化合物と化学式 (B) で示される

化合物との混合割合に関する有意な記述は見あたらない。

さらに環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物であり、

前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記の化学式(B)(但し、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂5-、-CF₂-、-C(CF₃)₂-又は直接結合を表わす)を含むことを特徴とする。

本発明のポリイミド被膜は、前記ポリイミド前駆体液組成物をイミド 転化させたことを特徴とする。

10 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例1~7で用いたBPADAの示差走査熱量計(DSC)による熱分析データ。

図2は本発明の実施例1で得られたポリイミドのXPS分析におけるO1sスペクトル図。

15 図 3 は比較例 1 で得られたポリイミドのX P S 分析におけるO 1 s Z ペクトル図。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒と、

20 さらに200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成される環状構造化合物を含むポリイミド前駆体液組成物とすることにより、従来技術に比較して、透明性をさらに高くしたポリイミド被膜を提供できる。

3 SUPERSEDED PEPLACEMENT SHEET (RULE70.16(b)) 補正された用紙(条約第34条) 本発明において用いることができる好ましい原料組成は、以下の化学式 (A) 及び化学式 (B) (式中、Xは、-O-、-S-、-SO-、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、-C(CH_3) $_2-$ 、-C(CF_3) $_2-$ 又は直接結合を表わす)の混合物からなり、その混合割合がモル比で化学式 (B) :化学式 $(A)=1:9\sim5:5$ の範囲である芳香族テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と、以下の化学式 (I) 及び化学式 (II) (式中、Yは、-O-、-S-、-SO-、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、-C(CH_3) $_2-$ 、-C

体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透 過率、強靭性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 5,6 に記載する。

(実施例16、参考例)

5 実施例7において、ジアミンを表 5,6に記載のモル比で4,4-D DS/NBDAに、2官能酸無水物をBPDAのみに変更した以外は、実施例7と同様にしてポリイミド前駆体液及びポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、強靭性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 5,6に記載する。

10 (実施例17、参考例)

(a) ポリイミド前駆体 (ポリアミド酸) 液の合成

500mLの3つロフラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽を取り付けた攪拌棒と窒素ガス導入管を取り付けて重合容器とし、反応はすべて、窒素雰囲気下で行なった。ポリイミド前駆体液の固形分が28質量%となるように、ジアミン成分として、NBDA 28.317g (0.184mol)、重合溶媒としてDMAC216.0gを投入し、よく撹拌した後、ジアミンに対してモル比で1.03倍の2官能酸無水物として、BPDA 55.683g(0.189mol)を固体のままで5分間かけて添加した。15分後、反応溶液はヨーグルト状となった。ほどなく反応温度が急上昇し約60℃に達し、溶液はヨーグルト状から粘ちょうな液体となった。さらに40℃で12時間反応させ前駆体液を得た。次にポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、環状構造化合物が43質量部となるよう、アープチロラクトン36.0gを添加した。実施例7と同様にしてポリイミドフィルムを作製し、このポリイミドフィルムの光透過率、

25 強靭性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 5, 6 に示す。

表 5

	T ====================================		
1	モノマー		添加剤
実施例 7	シ アミン成分(モル比*1)	酸無水物成分(モル比*¹)	(質量部*2)
	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (90/10)	γ -7' fロラクトン(214)
実施例8	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (80/20)	γ -7° fロラクトン(214)
実施例 9	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ -7° fロラクトン(214)
実施例10	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (60/40)	γ -7' fロラクトン(214)
実施例11	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (50/50)	
実施例12	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ - 7° チロラクトン (214)
実施例13	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ - プ チロラクトン (43)
実施例14	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	γ -7 fロラクトン(143)
実施例15	3, 3-DDS (100)	BPDA/BPADA (75/25)	γ -7° チロラクトン(214)
実施例16	4, 4-DDS/NBDA	DI DA/ BFADA (75/25)	γ - プ チロラクトン (42)
(参考例)	(70/30)	BPDA (100)	γ -7° fロラクトン(43)
実施例17	NDDA (100)		
(参考例)	NBDA (100)	BPDA (100)	γ -プ チロラクトン (43)
比較例9	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (90/10)	
比較例10	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (80/20)	-
比較例11	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	
比較例12	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (60/40)	_
比較例13	4, 4-DDS (100)	RPDA / PRADA (50 / 50)	
比較例14	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (50/50)	
比較例15	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	テトラヒト・ロフラン(214)
比較例16	4, 4-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	フ・チルセロソルフ・(214)
比較例17	3, 3-DDS (100)	BPDA/BPADA (70/30)	イソホロン (214)
	4, 4-DDS/NBDA	BPDA/BPADA (75/25)	
比較例18		BPDA (100)	
比較例19	(70/30)		_
(供水) 7	NBDA (100)	BPDA (100)	_

(備考)添加物の欄の()内の数値は、ポリイミド前駆体(固形分)を100質量部としたときの添加剤の質量部を示す。

	膜厚(μm)	水泽洒卒(W)	74 ffm tot	1
実施例7	5 2	光透過率(%)	強靭性	ガラス転移温度(℃)
実施例8	4 9	73.2	0	3 3 8
実施例 9		72.4	0	3 1 6
実施例10	5 3	76.3	0	3 0 4
	5 1	74.7	0	287
実施例11	4 8	73.5	0	270
実施例12	4 8	72.8	0	3 0 4
実施例13	5 4	75.2	0	3 0 4
実施例14	5 6	71.9	0	3 0 4
実施例15	4 9	7.6. 5		304
(参考例)	4 3	76.7		250
実施例16	E 1			
(参考例)	5 1	68.7	0	3 1 5
実施例17	5 2	66.4	0	2.00
比較例 9	5 2	6 7 8	0	2 3 9
比較例10	4 9	68.7	0	3 3 8
比較例11	5 3	67.0	8	3 1 6
比較例12	5 1	66.1		3 0 4
比較例13	4 8	69.8	0	2 8 7
比較例14	5 7		0	270
比較例15	5 3	65.8	0	3 0 4
比較例16	5 7	62.7	0	3 0 4
比較例17		0.2	×	_
比較例17	5 0	72.5	0	250
	4 8	67.7	0	3 1 5
比較例18	5 2	65.8	0	2 3 9

表5,6において、実施例1~8は本発明の範囲内であったので、透明性も強靭性も高かった。これに対して実験番号9~16はラクトン化合物を添加しなかったため、透明性は本発明の実施例品よりも低かった。

5 (実施例18)

高周波(RF)マグネトロンスパッタ装置のスパッタ電極上にスズが 5 質量%ドープされた酸化インジウムを、基板側に実施例1のポリイミド前駆体液から作製した厚み75 μ mのポリイミドフィルムをターゲットから100mmの位置に取り付けた。次に、油回転ポンプを用いて粗 引き減圧し、さらに油拡散ポンプを用いて2.0×10 $^{-4}$ Torrまで真空引きを行なった。次に、アルゴンガスを97sccm、酸素ガス

を3sccm流入させて、 $1.0\times10^{-2}Torr$ に保った。次に、RF進行波250W、RF反射波0Wで、約30分間スパッタすること

請求の範囲

1. (補正後) 少なくとも1種のテトラカルポン酸二無水物又はその誘導体と、

少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、

5 極性重合溶媒とを含むポリイミド前駆体液組成物であって、

さらに、カルボニル基 (C=O結合) を含む 5 員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は 2 0 0 ℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない環状構造化合物であり、

10 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記の化学式 (B) (但し、Xは-O-、-S-、-SO-、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、-C (CF_3) $_2-$ 又は直接結合を表わす)を含むことを特徴とするポリイミド前駆体液組成物。

2. (補正後) 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が、下記の化学式(A) (式中、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C (CH₃)₂-、-C (CF₃)₂-又は直接結合を表わす)をさらに含み、その混合割合がモル比で化学式(B):化学式(A)=1:9~5:5の範囲である請求項1に記載の20 ポリイミド前駆体液組成物。

3. 前記ジアミン又はその誘導体が、下記の化学式(I)及び化学式(II)(式中、Yは-O-、-S-、-SO-、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、-CO-又は直接結合を表わす)から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。

$$H_2N$$
 V NH_2 (I)

5

- 4. 前記環状構造化合物の誘電率が、30以上である請求項1に記載の 10 ポリイミド前駆体液組成物。
 - 5. 前記環状構造化合物の双極子モーメントが、3デバイ以上である請求項1記載のポリイミド前駆体液組成物。
- 6. 前記ポリイミド前駆体液の固形分を100質量部としたとき、前記極性重合溶媒が150~900質量部、かつ前記環状構造溶媒が15~15 750質量部の範囲である請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物7. 前記ポリイミド前駆体は、前記極性重合溶媒中で重合され、その後に前記環状構造化合物が添加されている請求項1に記載のポリイミド前駆体液組成物。
 - 8. (補正後)少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物又はその誘

導体と、少なくとも1種のジアミン又はその誘導体と、極性重合溶媒と を含むポリイミド前駆体液組成物をイミド転化させたポリイミド被膜で あって、

さらにカルボニル基 (C=O結合)を含む5員環構造の環状構造化合物を含み、前記環状構造化合物は200℃以上の沸点を有し、炭素、水素及び酸素原子で構成され、窒素、リン、硫黄のヘテロ原子を含まない環状構造化合物であり、

5

15

前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体は、下記の化学式 (B) (但し、Xは-O-、-S-、-SO-、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2$ - 、 $-CF_2-$ 、-C (CH_3) $_2-$ 、-C (CF_3) $_2-$ 又は直接結合を表わす)を含むポリイミド被膜。

- 9. 前記ポリイミド被膜が、厚さ 50 ± 10 マイクロメートル(μ m)のフィルム又は被膜に対して420ナノメートル(nm)の光を照射したとき、50%以上の透過率を示す請求項8に記載のポリイミド被膜。
- 10. 前記ポリイミド被膜のガラス転移温度 (Tg) が、200℃以上である請求項8に記載のポリイミド被膜。
- 11. 前記ポリイミド被膜の吸水率が、2. 0%以下である請求項8に記載のポリイミド被膜。
- 20 12. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の 透明導電膜を形成した請求項8に記載のポリイミド被膜。
 - 13. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2}\,\Omega$ ・c m以下である請求項12に記載のポリイミド被膜。

- 14. 前記ポリイミド被膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明膜を形成した請求項8に記載のポリイミド被膜。
- 15. 前記透明膜の少なくとも片面にさらに少なくとも一層の透明導電膜を形成した請求項14に記載のポリイミド被膜。
- 16. 前記透明導電膜の電気抵抗率が、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 以下である請求項15に記載のポリイミド被膜。
- 17. (追加) 前記テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体が、下記の化学式(A) (式中、Xは-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CH₂-、-CF₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-又は直接結合を表わす)をさらに含み、その混合割合がモル比で化学式(B):化学式(A)=1:9~5:5の範囲である請求項8に記載の

ポリイミド被膜。